

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-248677

(43)Date of publication of application : 03.09.2002

(51)Int.Cl.

B29C 51/02
B29C 51/46
B65D 1/09
// B29K 67:00

(21)Application number : 2001-047953

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 23.02.2001

(72)Inventor : TAKAGI JUN

TERADA SHIGENORI

(54) POLYLACTIC ACID THERMOFORMING PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoforming product having toughness, good transparency, excellent heat resistance and aging shape stability without problem of a discarding treatment or an environmental contamination.

SOLUTION: The polylactic acid thermoforming product is obtained by molding a sheet made of a polylactic acid polymer having a weight mean molecular weight of 100,000 or more and a glass transition temperature of 50°C or higher at a molding temperature of a range of 95 to 140°C, and an area stretching ratio of a range of 2 to 20 times. A mean degree of orientation ΔP in plane of the molding part of the molding is in a range of 2×10^{-3} to 30×10^{-3} .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3662197

[Date of registration] 01.04.2005

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to thermoforming workpieces which have the resolvability which consists of a polylactic acid system polymer, such as a blister container and a PTP container.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for workpieces, such as a blister container widely used for the display package of various goods, it is common to make the sheet made of resin, to fabricate the sheet by the thermoforming approaches, such as a vacuum forming and pressure forming, subsequently, and to be made. A transparent thing is liked so that inner goods can be seen through through a package object as workpieces, such as this blister container. From such a point, sheets, such as a polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate, and polystyrene, are used abundantly as a material sheet for workpieces, such as a blister container actually used.

[0003] Moreover, the container for a PTP (press through pack) package used for the package of the tablet of drugs, a capsule, etc. is also fabricated by the same thermoforming approach, and sheets, such as a polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate, and polypropylene, are used abundantly from points, such as transparency, a moldability, and steam barrier property, as a material sheet.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, without almost being decomposed, even if it is left under natural environment, since it is chemical and stable in living thing, it remains and these ingredients are accumulated. These remain without hardly decomposing, also when it is scattered about into natural environment and it not only pollutes the living environment of animals and plants, but reclaims land as dust, and they have the problem of shortening the life of a reclaimed ground.

[0005] Then, this invention does not have the problem of abandonment processing or environmental pollution, and it is tough, transparency is good and it aims at offering the thermoforming workpiece which was further excellent in thermal resistance or configuration stability with time.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Weight average molecular weight is 100,000 or more, and this invention solved the above-mentioned technical problem by coming to fabricate the sheet with which glass transition temperature consists of a polylactic acid system polymer which is 50 degrees C or more in the range 2 to 20 times the extension area scale factor [the molding temperature of 95-140 degrees C, and] of this, and making the average of amount-of-preferred-orientation within field ΔP of the fabrication part of these mold goods into within the limits of 2×10^{-3} to 30×10^{-3} .

[0007] Hydrolysis advances automatically in soil and the above-mentioned polylactic acid system polymer has the so-called biodegradability from which the original form all subsequently serves as a harmless decomposition product by the microorganism into soil. Moreover, since molecular orientation is given to the fabrication part of this workpiece, the thermoforming workpiece obtained has sufficient reinforcement.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained.

[0009] This invention fabricates a predetermined polylactic acid system polymer under fixed conditions, and obtains a polylactic acid system thermoforming workpiece (a "thermoforming workpiece" is called hereafter.).

[0010] The above-mentioned polylactic acid system polymers are the copolymers of the polylactic acid and the lactic acid which are the homopolymer of a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, or such mixture, and other polymeric materials may be mixed in the range which does not check the effectiveness of this invention. Moreover, it is the purpose which adjusts fabrication nature and the physical properties of a sheet or a workpiece, and it is also possible to add additives, such as a plasticizer, lubricant, an inorganic filler, and an ultraviolet ray absorbent, and a modifier.

[0011] As a lactic acid, L-lactic acid and D-lactic acid are raised and a glycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyrate, a 3-hydroxy valeric acid, a 4-hydroxy valeric acid, a 6-hydroxy caproic acid, etc. are typically raised as other hydroxycarboxylic acid.

[0012] As these polymerization methods, it is also possible to adopt which well-known approaches, such as a condensation-polymerization method and a ring-opening-polymerization method, and a small amount of chain elongation agent, for example, a diisocyanate compound, a diepoxy compound, an acid anhydride, etc. may be further used for the purpose of molecular-weight increase.

[0013] As weight average molecular weight of the above-mentioned polylactic acid system polymer, the range of 100,000-1,000,000 is good, and 140,000-250,000 are desirable. If less than this range, practical use physical properties are hardly discovered, and the problem of a sheet being unable to hold reinforcement at the time of thermoforming may be produced. Moreover, when turning a top, melt viscosity becomes high too much and may be inferior to fabrication nature.

[0014] After fully drying a polylactic acid system polymer and removing moisture, the sheet (a "material sheet" is called hereafter.) which consists of the above-mentioned polylactic acid system polymer is fabricated in the shape of a sheet by the general melting fabricating methods, such as an extrusion method, the calender method, and the pressing method, and, subsequently is obtained by quenching. It is desirable to contact the polylactic acid system polymer by which melting extrusion molding was carried out to the shape of a sheet to the rotating casting drum (cooling drum), and to quench it practical. 50 degrees C or less are suitable for the temperature of a casting drum. Thermoforming processing also becomes difficult, while a polymer may adhere to a casting drum, and taking over may become difficult, and crystallization will be promoted, a spherulite will progress and transparency will fall, if higher than this. Therefore, it is desirable to quench a sheet in the above-mentioned temperature requirement, and to consider as an amorphous sheet on parenchyma.

[0015] Moreover, the glass transition temperature (it abbreviates to "Tg" hereafter.) of the obtained sheet has good 50 degrees C or more, and its 55-70 degrees C are desirable. After fabricating to a thermoforming workpiece that Tg is less than 50 degrees C, the thermal resistance in an ambient atmosphere 50 degrees C or more runs short, or it is easy to carry out a dimensional change with time also at a room temperature, and is not desirable. Moreover, while leaving it in a room temperature, a spherulite grows up to be a material sheet and a workpiece, shaping of a material sheet may become difficult or problems, such as embrittlement of a workpiece and a transparency fall, may arise. Tg is mainly dependent on a class, amounts, etc. of an additive, such as a presentation of a polylactic acid system polymer, molecular weight, the amount of content oligomer, and a plasticizer.

[0016] Next, thermoforming of the above-mentioned material sheet can be carried out by becoming hot beforehand to molding temperature by the infrared heater, the hot-platen heater, hot blast, etc. As the approach of this thermoforming, there are a vacuum-forming method, a plug-assist-forming method, a pressure-forming method, a male-and-female die-forming method, the approach of extending the postforming male which transformed the sheet along with the shaping male, etc. Especially the thickness of a material sheet should just be the thickness of extent which it is not limited but can be used for the usual thermoforming technique. Specifically, the range of about 30-1000 micrometers is included.

[0017] The thermoforming workpiece by which thermoforming was carried out by the above-mentioned approach consists of heights which performed thermoforming processing, and the flat-surface section in

which a material sheet remains as it is. Although amelioration of physical properties is not found but is inferior to reinforcement since the flat-surface section is not extended at the time of thermoforming, base materials, such as paper, are usually stuck and it is supported. On the other hand, although heights are extended at the time of thermoforming, the gestalt top reinforcement is required and they need to improve brittleness. In this invention, by increasing the molecular orientation of the above-mentioned heights, reinforcement can be raised and brittleness can be improved. There is amount-of-preferred-orientation within field ΔP as a scale showing whenever [this molecular orientation].

[0018] Amount-of-preferred-orientation within field ΔP expresses the amount of preferred orientation of the direction of a field to the thickness direction of a fabrication partial wall, usually measures the refractive index of rectangular cross 3 shaft orientations, and is computed by the following formulas (1).

[0019]

$$\Delta P = \{(\gamma + \beta) / 2\} - \alpha \quad (1)$$

($\alpha < \beta < \gamma$)

Here, γ and β of a refractive index [parallel to a sheet surface (wall surface)] biaxial [rectangular] and α are the refractive indexes of the sheet thickness direction.

[0020] Although the above-mentioned ΔP is dependent also on degree of crystallinity or crystal orientation, it is greatly dependent on the molecular orientation within a field. That is, by increasing molecular orientation to the inside of a field, ΔP which is 1.0×10 to less than three can be suitably increased to 3×10 to three or more or more by 2×10 to three on an average with a non-orientation sheet. However, if it is going to obtain the average of ΔP exceeding 30×10^{-3} , stable shaping may not be able to be performed but fracture of a sheet may occur frequently.

[0021] Moreover, it is important for thermoforming workpieces, such as a blister workpiece, that it is the application top transparence, and they must avoid milking at the time of thermoforming. Transparency can be expressed with a haze and the thermoforming workpiece which has 10% or less of haze suitably can be obtained 20% or less on the thermoforming conditions mentioned later.

[0022] As thermoforming conditions for obtaining the workpiece which has ΔP of the above-mentioned range, and a haze, within the limits whose molding temperature is 95-140 degrees C is good, and within the limits which is 95-120 degrees C is desirable. Moreover, the 2 to 20 times as many range of the extension area scale factor of a thermoforming processing part as this is good, and its 4 to 15 times as many range as this is desirable. If the thermal resistance of the thermoforming workpiece with which thermoforming temperature (namely, sheet temperature at the time of shaping) is acquired at less than 95 degrees C is fully higher than ***** and 140 degrees C, a material sheet carries out drawdown with heating, shaping may become difficult, or milkiness by crystallization may arise and transparency may be lost.

[0023] Moreover, if the extension area scale factor of a thermoforming processing part is smaller than twice, ΔP will not amount to 2×10^{-3} , and amelioration of physical properties will not be found. On the other hand, for the extension area scale factor exceeding 20 times, fracture arises in a thermoforming workpiece, it is stabilized in it, and a thermoforming workpiece may be unable to be obtained.

[0024] Taking advantage of the reinforcement of that thermoforming processing part, transparency, steam barrier property, etc., blister packaging and contents fluoroscopy nature, such as a PTP container, are required for the thermoforming workpiece concerning this invention, and it is suitable as what is used in contact with base materials, such as paper, at the time of use.

[0025] For example, in the case of the blister packaging object used for a package of goods and display, goods are contained into a convex fabrication part, it applies to the opening from a fabrication part at the raw section of the perimeter, and usually attaches pasteboard. Although a metallic foil, various PURACHIKKU sheets, etc. are [other than pasteboard] applicable, if the case where a blister workpiece is discarded with pasteboard is assumed as this pasteboard, the thing made of paper which has biodegradability as pasteboard is suitable.

[0026] Thermal melting arrival of the above-mentioned pasteboard is carried out to a blister workpiece, or adhesion junction is carried out with adhesives and the adhesives which have the biodegradability of

protein systems, such as an unvulcanized natural rubber system and casein, starch, glue, etc. suitably. Moreover, 180 degrees of edges on both sides of a non-fabricated part (the so-called flange) may be bent to a rear-face side, and another pasteboard may be attached in the Mizouchi possible [a slide].

[0027] Moreover, a PTP container is usually sealed by the lid material of aluminium foil. Aluminum can be discarded also in the condition of having not polluted an environment, but having pasted up with the polylactic acid system polymer sheet since it was natural reducibility.

[0028]

[Example] Although an example is shown below, this invention does not receive a limit at all by these. In addition, on conditions as shown below, the measured value shown in an example measured and was computed.

[0029] (1) The sheet-like sample was started from the part part which has the thickness equivalent to the part equivalent to the extension area scale factor of the average fabrication part of deltaP, i.e., the value which broke the thickness of a original sheet by the extension area scale factor, and with the Abbe refractometer, the refractive index (alpha, beta, gamma) of rectangular cross 3 shaft orientations was measured, and it computed by the degree type.

$\text{deltaP} = \{(\gamma + \beta) / 2\} - \alpha$ (alpha < beta < gamma)

gamma: The maximum refractive index beta within a sample side: The refractive index of the refractive-index alpha:sample thickness direction of the sample side inboard which intersects perpendicularly with it [0030] (2) The surface area of the fabrication section after extension area scale-factor shaping was broken by area of the original sheet which performed extension processing, and was made into the extension area scale factor.

[0031] (3) It measured based on haze JIS-K7105.

[0032] (4) Moldability (drawdown nature)

At the time of a thermoforming preheating, the sheet carried out drawdown, and although drawdown was carried out, x and the thing whose shaping is possible were made into **, and it made O what hardly carries out drawdown for the thing [that it cannot fabricate].

[0033] (5) Heat-resistant mold goods were put for 30 minutes into the oven by which temperature control was carried out to 50 degrees C, and the volume of the volume before and behind a trial was measured by putting in water. After an appropriate time was asked for volume retention by the following formulas, and it considered as the heat-resistant index.

Volume retention (%) = (volume after trial) / (volume before trial) x 100 [0034] (6) It judged with the brittleness touch, and O and a little weak thing were expressed with **, and the weak thing was expressed with x for what brittleness is not sensed as.

[0035] (7) The comprehensive evaluation above-mentioned evaluation criteria (4), (5), and (6) were judged synthetically, O and a little inferior thing were made into **, and what inferior was made into x for the good thing.

[0036] (8) glass-transition-temperature PerkinElmer make -- based on JIS-K7121, it measured using DSC-7.

[0037] (Examples 1-4 of the 1-2/comparison of examples) From the T die, Tg55 degree C and the Pori L-lactic acid (Shimadzu [Corp.] make: Lacty 5000) of weight average molecular weight 200,000 [about] were quenched by casting drum lifting held at melting extrusion and 50 degrees C at 180 degrees C, and the non-extended sheet with a thickness of 500 micrometers was obtained.

[0038] After clamping the obtained sheet to the thermoforming machine (PLAVAC-FEby Sanwa-Kogyo Co., Ltd. 36PH mold) and carrying out a preheating to a molding temperature given in Table 1 at an infrared heater, it pushed in in metal mold by the plug, preforming and extension were performed, subsequently to a vacuum the inside of metal mold was carried out, and it fabricated in the shape of a cup. In addition, extension was performed to coincidence at the time of shaping.

[0039] The sample which molding temperature and an extension area scale factor are changed, and is shown in Table 1 was obtained. The extension area scale factor was changed by exchanging various plugs and metal mold.

[0040] (Example 5 of a comparison) From the T die, Tg40 degree C and the Pori L-lactic acid

(Shimadzu [Corp.] make: Lacty 5000) of weight average molecular weight 200,000 [about] which added the lactide 6% and were plasticized were quenched by casting drum lifting held at melting extrusion and 50 degrees C at 180 degrees C, and the non-extended sheet with a thickness of 500 micrometers was obtained. The result of having fabricated and evaluated the obtained sheet by the same approach as an example 1 is shown in Table 1.

[0041]

[Table 1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
T _g (°C)	55	55	55	55	55	55	40
重量平均分子量	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000
成形温度 (°C)	100	120	無延伸	70	150	100	100
延伸面積倍率 (倍)	7	9		4	9	20	7
成形性(ドロウダウン性)	△	△		○	×	△	△
ΔP (×10 ⁻³)	12.7	21.0	0.1	6.2	—	31.0 (*1)	9.9
耐熱性 (%)	80	95	—	22	—	—	10
脆さ	○	○	×	○	—	—	○
総合評価	○	○	×	×	×	×	×

*1 : 一部破断発生

[0042]

[Effect of the Invention] According to this invention, by fabricating the thermoforming article of a specific property from the polylactic acid system polymer which is a resolvability polymer, brittleness is improved in a fabrication part and it excels in reinforcement, and the non-fabricated section can be made to be able to contact a base material, can show the same practical reinforcement, and can obtain the tough thermoforming workpiece with still better thermal resistance which is equal to circulation or storage as a whole.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polylactic acid system thermoforming workpiece which comes to fabricate the sheet which consists of a polylactic acid system polymer whose weight average molecular weight is 100,000 or more, and whose glass transition temperature is 50 degrees C or more in the range 2 to 20 times the extension area scale factor [the molding temperature of 95-140 degrees C, and] of this, and has the average of amount-of-preferred-orientation within field ΔP of the fabrication part of these mold goods within the limits of 2×10^{-3} to 30×10^{-3} .

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-248677

(P2002-248677A)

(43) 公開日 平成14年9月3日 (2002.9.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 2 9 C 51/02	Z B P	B 2 9 C 51/02	Z B P 3 E 0 3 3
51/46		51/46	4 F 2 0 8
B 6 5 D 1/09	BRQ	B 2 9 K 67:00	
	BSF	B 6 5 D 1/00	BRQA
// B 2 9 K 67:00			BSFA
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-47953 (P2001-47953)

(22) 出願日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ッ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(72) 発明者 寺田 滋憲

滋賀県長浜市三ッ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(74) 代理人 100074206

弁理士 鎌田 文二 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系熱成形加工品

(57) 【要約】

【課題】 廃棄処理や環境汚染の問題がなく、かつ強靱で透明性がよく、さらには耐熱性や経時的な形状安定性に優れた熱成形加工品を提供することを目的とする。

【解決手段】 重量平均分子量が100,000以上であり、ガラス転移温度が50℃以上であるポリ乳酸系重合体からなるシートを、成形温度95～140℃、延伸面積倍率2～20倍の範囲で成形してなり、この成形品の成形加工部分の面内配向度ΔPの平均を 2×10^{-3} ～ 30×10^{-3} の範囲内とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が100,000以上であり、ガラス転移温度が50℃以上であるポリ乳酸系重合体からなるシートを、成形温度95～140℃、延伸面積倍率2～20倍の範囲で成形してなり、この成形品の成形加工部分の面内配向度 ΔP の平均が $2 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ の範囲内にあるポリ乳酸系熱成形加工品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ポリ乳酸系重合体からなる分解性を有するブリスター容器やPTP容器等の熱成形加工品に関する。

【0002】

【従来の技術】各種商品の展示包装用に広く用いられているブリスター容器等の加工品は、樹脂製シートを作っておき、次いでそのシートを真空成形、圧空成形などの熱成形方法で成形して作られるのが一般的である。このブリスター容器等の加工品としては、包装体を通して中の商品を透視できるように、透明なものが好まれる。このような点から、実際に用いられるブリスター容器等の加工品用の素材シートとしては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンなどのシートが多用されている。

【0003】また、医薬品の錠剤やカプセルなどの包装に使用されるPTP（プレススルーバック）包装用の容器も、同様の熱成形方法で成形され、素材シートとしては、透明性、成形性、水蒸気バリア性などの点から、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどのシートが多用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの材料は化学的、生物的に安定なため自然環境下に放置されてもほとんど分解されることなく残留、蓄積される。これらは自然環境中に散乱して動植物の生活環境を汚染するだけでなく、ゴミとして埋め立てられた場合にもほとんど分解せずに残り、埋め立て地の寿命を短くするという問題がある。

【0005】そこで、この発明は、廃棄処理や環境汚染の問題がなく、かつ強靱で透明性がよく、さらには耐熱性や経時的な形状安定性に優れた熱成形加工品を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】この発明は、重量平均分子量が100,000以上であり、ガラス転移温度が50℃以上であるポリ乳酸系重合体からなるシートを、成形温度95～140℃、延伸面積倍率2～20倍の範囲で成形してなり、この成形品の成形加工部分の面内配向度 ΔP の平均を $2 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ の範囲内とすることにより上記の課題を解決したのである。

【0007】上記ポリ乳酸系重合体は、土壌中において

自然に加水分解が進行し、土中に原形が残らず、ついで微生物により無害な分解物となる、いわゆる生分解性を有する。また、この加工品の成形加工部分に分子配向を付与するので、得られる熱成形加工品は、十分な強度を有する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態を説明する。

【0009】この発明は、所定のポリ乳酸系重合体を一定条件下で成形してポリ乳酸系熱成形加工品（以下、「熱成形加工品」と称する。）を得たものである。

【0010】上記ポリ乳酸系重合体とは、乳酸の単体重合体であるポリ乳酸、乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体、又はこれらの混合物であり、本発明の効果を阻害しない範囲で他の高分子材料が混入されても構わない。また、成形加工性、シートや加工品の物性を調整する目的で、可塑剤、滑剤、無機フィラー、紫外線吸収剤などの添加剤、改質剤を添加することも可能である。

【0011】乳酸としては、L-乳酸、D-乳酸があげられ、他のヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などが代表的にあげられる。

【0012】これらの重合法としては、縮合重合法、開環重合法など、公知のいずれの方法を採用することも可能であり、さらには、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、ジエポキシ化合物、酸無水物などを使用しても構わない。

【0013】上記ポリ乳酸系重合体の重量平均分子量としては、100,000～1,000,000の範囲がよく、140,000～250,000が好ましい。かかる範囲を下回ると実用物性がほとんど発現されず、また熱成形時にシートが強度を保持できないなどの問題を生じる場合がある。また上まわる場合には、溶融粘度が高くなりすぎ成形加工性に劣る場合がある。

【0014】上記ポリ乳酸系重合体からなるシート（以下、「素材シート」と称する。）は、ポリ乳酸系重合体を十分に乾燥して水分を除去した後、押出法、カレンダー法、プレス法などの一般的な溶融成形法によりシート状に成形し、次いで、急冷することにより得られる。実用的には、シート状に溶融押出成形されたポリ乳酸系重合体を、回転するキャストリングドラム（冷却ドラム）に接触させて急冷するのが好ましい。キャストリングドラムの温度は50℃以下が適当である。これより高いと重合体がキャストリングドラムに粘着して引取りが困難になる場合があり、また結晶化が促進されて球晶が発達し透明性が低下するとともに熱成形加工も困難になる。従って、上記温度範囲でシートを急冷して、実質上非晶質のシートとするのが好ましい。

【0015】また、得られたシートのガラス転移温度(以下、「T_g」と略する。)は50℃以上がよく、55~70℃が好ましい。T_gが50℃未満であると、熱成形加工品に成形した後、50℃以上の雰囲気での耐熱性が不足したり、室温でも経時的に寸法変化しやすく、好ましくない。また室温に放置中に素材シートや加工品に球晶が成長し、素材シートの成形が困難になったり、加工品の脆化や透明性低下などの問題が生じる場合がある。T_gは、ポリ乳酸系重合体の組成、分子量、含有オリゴマー量、可塑剤などの添加剤の種類と量などに主に依存する。

【0016】次に、上記素材シートは、赤外線ヒータ、熱板ヒータ、熱風などにより成形温度に予熱することにより熱成形することができる。この熱成形の方法としては、真空成形法、プラグアシスト成形法、圧空成形法、雄雄型成形法、成形雄型に沿ってシートを変形した後成形雄型を拡張する方法などがある。素材シートの厚さは特に限定されず、通常の熱成形技術に使用できる程度の厚さであればよい。具体的にはおよそ30~1000μmの範囲を包含する。

【0017】上記の方法で熱成形された熱成形加工品は、熱成形加工を施した凸部、及び素材シートがそのまま残る平面部とからなる。平面部は熱成形時に延伸されないで物性の改良は見られず強度に劣るが、通常、紙等の支持体を貼り合わせるなどして支持される。一方、凸部は熱成形時に延伸されるが、その形態上強度が要求され、脆さを改良する必要がある。この発明においては、上記凸部の分子配向を増大させることにより、強度を向上させ、脆さを改良することができる。この分子配向度をあらわす尺度として面内配向度ΔPがある。

【0018】面内配向度ΔPは、成形加工部分壁の厚み方向に対する面方向の配向度を表わし、通常直交3軸方向の屈折率を測定し以下の式(1)で算出される。

$$\Delta P = \{ (\gamma + \beta) / 2 \} - \alpha \quad (1)$$

($\alpha < \beta < \gamma$)

ここで、 γ 、 β がシート面(壁面)に平行な直交2軸の屈折率、 α はシート厚さ方向の屈折率である。

【0020】上記ΔPは、結晶化度や結晶配向にも依存するが、大きくは面内の分子配向に依存する。つまり面内に対し分子配向を増大させることにより、無配向シートでは 1.0×10^{-3} 未満であるΔPを平均で 2×10^{-3} 以上、好適には 3×10^{-3} 以上に増大させることができる。ただし、 30×10^{-3} を超えるΔPの平均を得ようとすると、安定した成形ができず、シートの破断が多発する場合がある。

【0021】また、プリスター加工品などの熱成形加工品はその用途上透明であることが重要であり、熱成形時に白化するのを避けなければならない。透明性はヘーズであらわすことができ、後述する熱成形条件では、20%以下、好適には10%以下のヘーズを有する熱成形加工品を得

ることができる。

【0022】上記範囲のΔPおよびヘーズを有する加工品を得るための熱成形条件としては、成形温度が95~140℃の範囲内がよく、95~120℃の範囲内が好ましい。また、熱成形加工部分の延伸面積倍率は、2~20倍の範囲がよく、4~15倍の範囲が好ましい。熱成形温度(即ち成形時のシート温度)が95℃未満では得られる熱成形加工品の耐熱性が十分に得られず、140℃よりも高いと、素材シートが加熱によりドロウダウンして成形が困難になったり、結晶化による白化が生じて透明性を失う場合がある。

【0023】また、熱成形加工部分の延伸面積倍率が2倍よりも小さいと、ΔPは 2×10^{-3} に達せず物性の改良はみられない。一方、20倍を超える延伸面積倍率では熱成形加工品に破断が生じ、安定して熱成形加工品を得ることができない場合がある。

【0024】この発明にかかる熱成形加工品は、その熱成形加工部分の強度、透明性、水蒸気バリア性などを生かして、プリスター包装や、PTP容器などの、内容物透視性が必要で使用時に紙などの支持体に当接して使用されるものとして好適である。

【0025】例えば商品の包装、展示に用いるプリスター包装体の場合、凸状の成形加工部分に商品を収納してその開口部に成形加工部分からその周囲の未加工部にかけて台紙を取り付けるのが通例である。この台紙としては、厚紙のほかに金属箔、各種ブラチックシートなどが適用可能であるが、プリスター加工品を台紙と共に廃棄する場合を想定すると、台紙としては生分解性を有する紙製のものが好適である。

【0026】上記の台紙は、プリスター加工品と熱融着したり、接着剤、好適には未加硫天然ゴム系、カゼインなどのタンパク質系、でんぷん、にかわなどの生分解性を有する接着剤により密着接合される。また、未成形部分(いわゆるフランジ)の両側縁を裏面側に180°折り曲げ、その溝内に別の台紙をスライド可能に取り付けてもよい。

【0027】またPTP容器は、通常アルミニウム箔の蓋材で密封される。アルミニウムは、環境を汚染せず自然還元性であるため、ポリ乳酸系重合体シートと接着された状態でも廃棄することができる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行い、算出した。

【0029】(1) ΔPの平均値

成形加工部分の延伸面積倍率に相当する部分、即ち、原シートの厚さを延伸面積倍率で割った値に相当する厚さを有する部分数箇所からシート状の試料を切りだし、アツベ屈折計によって直交3軸方向の屈折率(α 、 β 、

r)を測定し、次式で算出した。

$$\Delta P = \{ (\gamma + \beta) / 2 \} - \alpha$$

$$(\alpha < \beta < \gamma)$$

γ : 試料面内の最大屈折率

β : それに直交する試料面内方向の屈折率

α : 試料厚さ方向の屈折率

【0030】(2) 延伸面積倍率

成形後の成形加工部の表面積を、延伸加工を施した原シートの面積で割って、延伸面積倍率とした。

【0031】(3) ヘーズ

JIS-K7105に基づいて測定した。

【0032】(4) 成形性(ドロウダウン性)

熱成形予熱時に、シートがドロウダウンして成形が不可のものを×、ドロウダウンするが成形ができるものを△、ほとんどドロウダウンしないものを○とした。

【0033】(5) 耐熱性

成形品を50℃に温度制御されたオープン中に、30分静置し、試験前後の容積の体積を水を入れることにより測定した。しかる後に、以下の式にて体積保持率を求め、耐熱性の指標とした。

$$\text{体積保持率}(\%) = (\text{試験後の容積}) / (\text{試験前の容積}) \times 100$$

【0034】(6) 脆さ

触感にて判断し、脆さが感じられないものを○、やや脆いものを△、脆いものを×であらわした。

【0035】(7) 総合評価

上記評価項目(4)、(5)、(6)を総合的に判断

し、良好なものを○、やや劣るものを△、劣るものを×

*とした。

【0036】(8) ガラス転移温度

パーキンエルマー製DSC-7を用い、JIS-K7121に基づいて測定した。

【0037】(実施例1～2/比較例1～4) Tg55℃、重量平均分子量約200,000のポリL-乳酸(島津製作所社製：ラクティ5000)を180℃でTダイより溶融押出し、50℃に保持したキャスティングドラム上で急冷し、厚さ500μmの未延伸シートを得た。

10 【0038】得られたシートを熱成形機(三和興業社製PLAVAC-FE36PH型)にクランプし、赤外線ヒータで表1に記載の成形温度に予熱した後、プラグにより金型内に押し込んで予備成形及び延伸を行ない、次いで金型内を真空にしてカップ状に成形した。なお、延伸は、成形時に同時に行った。

【0039】成形温度および延伸面積倍率を変化させて表1に示すサンプルを得た。延伸面積倍率は、プラグおよび金型を種々取替えることにより変更した。

20 【0040】(比較例5)ラクチドを6%添加して可塑化した、Tg40℃、重量平均分子量約200,000のポリL-乳酸(島津製作所社製：ラクティ5000)を180℃でTダイより溶融押出し、50℃に保持したキャスティングドラム上で急冷し、厚さ500μmの未延伸シートを得た。得られたシートを実施例1と同様の方法で成形し評価した結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
Tg (°C)	55	55	55	55	55	55	40
重量平均分子量	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000
成形温度 (°C)	100	120	無延伸	70	150	100	100
延伸面積倍率 (倍)	7	9		4	9	20	7
成形性(ドロウダウン性)	△	△		○	×	△	△
$\Delta P (\times 10^{-3})$	12.7	21.0	0.1	6.2	—	31.0 (*1)	9.9
耐熱性 (%)	80	95	—	22	—	—	10
脆さ	○	○	×	○	—	—	○
総合評価	○	○	×	×	×	×	×

*1 : 一部破断発生

【0042】

【発明の効果】この発明によると、分解性重合体であるポリ乳酸系重合体から特定の特性の熱成形品を成形することにより、成形加工部分においては脆さが改良されて※

40※強度的に優れ、未成形部は支持体に当接させて同じく実用的な強度を示し、全体として流通や保管に耐える強靱な、さらには耐熱性が良好な、熱成形加工品を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3E033 BA30 CA18 FA04
4F208 AA24A AE10 AR06 MA01
MA02 MB01 MC04 MG11 MH06
MK06